

#2

10/016308
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 18 JUL 2003

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 26 567.4
Anmeldetag: 14. Juni 2002
Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Aluminiumhaltige Fällungskieselsäure
mit einstellbarem BET/CTAB-Verhältnis
IPC: C 01 B, C 09 C, B 60 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayr

Aluminium-haltige Fällungskieselsäure mit einstellbarem BET/CTAB-Verhältnis

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Aluminium-haltige Fällungskieselsäure, die ein einstellbares BET/CTAB-Verhältnis aufweist, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren
5 Verwendung.

Der Einsatz von Fällungskieselsäuren in Elastomerenmischungen wie Reifen ist lange bekannt. An Kieselsäuren, die in Reifen eingesetzt werden, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen leicht und gut im Kautschuk dispergierbar sein, eine, ggf. in Gegenwart von Kopplungsreagenzien, gute Verbindung mit denen im Kautschuk enthaltenen Polymerketten bzw. den übrigen Füllstoffen eingehen. Neben der Dispergierbarkeit der Kieselsäure sind daher die spezifischen Oberflächen (BET oder CTAB) und die Ölaufnahmekapazität (DBP) wichtig. Die spezifischen Oberflächen sind ein Maß für die
15 innere und äußere Struktur der Kieselsäure. Da diese beiden Methoden unterschiedlich große Moleküle als Adsorbat einsetzen, liefert das Verhältnis dieser beiden Oberflächenkennzahlen (d. h. der Quotient BET/CTAB-Oberfläche) einen Hinweis auf die Porengrößenverteilung der Kieselsäure und das Verhältnis von „äußerer“ zu „innerer“ Oberfläche der Kieselsäure. Die Oberflächeneigenschaften von Kieselsäuren bestimmen maßgeblich deren mögliche Anwendung, bzw. bestimmte Anwendungen einer Kieselsäure (z. B. Trägersysteme oder Füllstoffe für Elastomerenmischungen) verlangen bestimmte Oberflächeneigenschaften.
20

So offenbart US 6 013 234 die Herstellung von Fällungskieselsäure mit einer BET- und CTAB-Oberfläche jeweils von 100 bis 350 m²/g. Diese Kieselsäure ist besonders zu Einarbeitung in Elastomerenmischungen geeignet, wobei die BET/CTAB-Verhältnisse
25 zwischen 1 und 1,5 liegen. In EP 0 937 755 werden verschiedene Fällungskieselsäuren offenbart, die eine BET-Oberfläche von ca. 180 bis ca. 430 m²/g und eine CTAB-Oberfläche von ca. 160 bis 340 m²/g besitzen. Diese Kieselsäuren sind besonders als Trägermaterial geeignet und weisen ein BET- zum CTAB-Verhältnis von 1,1 bis 1,3 auf. EP 0 647 591 offenbart eine Fällungskieselsäure, die ein Verhältnis von BET- zu CTAB-Oberfläche von 0,8
30 bis 1,1 aufweist, wobei diese Oberflächenkennzeichen Absolutwerte von bis zu 350 m²/g annehmen können. In EP 0 643 015 wird eine Fällungskieselsäure, die als Abrasiv- und/oder

Verdickungskomponente in Zahnpasten eingesetzt werden kann, vorgestellt, die eine BET-Oberfläche von 10 bis 130 m²/g und eine CTAB-Oberfläche von 10 bis 70 m²/g, d. h. ein BET- zu CTAB-Verhältnis von ca. 1 bis 5,21 aufweist.

- 5 Zur Herstellung von Reifen werden häufig Aluminium-haltige Fällungskieselsäuren als Füllstoff eingesetzt.

So offenbart EP 0 583 966 eine Aluminium-haltige Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

BET-Oberfläche	80 – 180 m ² /g
CTAB-Oberfläche	80 – 139 m ² /g
DBP-Zahl	100 – 300 ml/100 g
Al ₂ O ₃ -Gehalt	< 5 %.

- 15 Fällungskieselsäuren dieser Art sind hinsichtlich ihrer Verwendung als Elastomerenfüllstoff verbesserungsfähig.

Es wurde gefunden, dass eine Aluminium-haltige Fällungskieselsäure mit einer hohen BET-Oberfläche besonders gut als Füllstoff (Reifen) geeignet ist.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Fällungskieselsäuren, die

BET-Oberflächen	im Bereich	150 - 400 m ² /g, bevorzugt 190 - 300 m ² /g
CTAB-Oberflächen	im Bereich	140 - 350 m ² /g, bevorzugt 145 - 200 m ² /g
Al ₂ O ₃ -Gehalt	im Bereich	0,2 - 5 Gew.-%, bevorzugt 1-3 Gew.-%

- 25 aufweisen.

Die Vorzugsbereiche sind jeweils unabhängig voneinander einstellbar.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren weisen bevorzugt ein bestimmtes Verhältnis der BET- zu CTAB-Oberfläche auf. Das BET/CTAB-Verhältnis kann in den folgenden Bereichen

- 30 liegen: 1,0 - 1,6, bevorzugt 1,2 - 1,6.

Weiterhin können die Fällungskieselsäuren durch eine DBP-Aufnahme von 180-300 g/100 g, bevorzugt 180 – 250 g/100 g, besonders bevorzugt 250 – 320 g/100 g und/oder durch einen wk-Koeffizient von $\leq 3,4$, bevorzugt 0.1 bis 3.4, besonders bevorzugt 0.1 bis 3.0 (Verhältnis der Peakhöhe der durch Ultraschall nicht abbaubaren Partikel im Größenbereich 1,0 – 100 μm zur Peakhöhe der abgebauten Partikel im Größenbereich $< 1,0 \mu\text{m}$) gekennzeichnet sein.

Die BET- oder CTAB-Oberflächen bzw. deren Verhältnis der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegen bevorzugt in den folgenden Bereichen:

BET [m ² /g]	CTAB [m ² /g]	Verhältnis BET/CTAB
195	145	1,34
200	150	1,33
210	149	1,41
280	147	1,90
315	148	2,13
350	150	2,33
370	152	2,43

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren weisen Oberflächeneigenschaften auf, die sie besonders gut als Füllstoff für Elastomere geeignet machen. Dies kann über die modifizierte Searszahl, die hier bevorzugt zwischen 5 und 35 ml/g, besonders bevorzugt zwischen 20 und 30 ml/g liegt, bestimmt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer

BET-Oberflächen	im Bereich	150 - 400 m ² /g
CTAB-Oberflächen	im Bereich	140 - 350 m ² /g
Al ₂ O ₃ -Gehalt	im Bereich	0,2 – 5 Gew.-%,
wobei		

- a) eine wässrige Wasserglaslösung vorgelegt wird
 - b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 - 95 °C für 30-100 Minuten gleichzeitig Wasserglas und Schwefelsäure dosiert,
 - c) mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 5 angesäuert und
 - 5 d) filtriert und getrocknet wird,
- mit der Maßgabe, dass in den Schritten b) und/oder c) Aluminiumsalze zugegeben werden.

Die mit dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Kieselsäuren weisen die bereits genannten Vorzugsbereiche für die Parameter, BET, CTAB, DBP, Al_2O_3 -Gehalt und Sears-Zahl auf.

Die im Schritt a) vorgelegte Wasserlösung kann die gleiche Konzentration wie das in Schritt b) verwendete Wasserglas besitzen (z. B. Dichte 1,34 %, 27,4 %, SiO_2 , 8,1 % Na_2O). Es
15 können auch verdünnte Lösungen verwendet werden, z. B. 0,5 – 10 % SiO_2 und entsprechend 5 ‰ - 3 % Na_2O .

Die in den Schritten b) und c) zugeführten Komponenten, d. h. Aluminiumsalze und Schwefelsäure können jeweils gleiche oder unterschiedliche Konzentrationen und/oder
20 Zuflußgeschwindigkeiten aufweisen. In einer Verfahrensvariante ist die Konzentration der eingesetzten Komponenten in beiden Schritten gleich, jedoch beträgt die Zuflußgeschwindigkeit der Komponenten in Schritt c) 125 – 140 % der Zuflußgeschwindigkeit in Schritt b). In einer anderen Variante beträgt die Zuflußgeschwindigkeit in Schritt c) nur 30 – 100, bevorzugt 50 – 80 % der von Schritt b).

25

Neben Wasserglas (Natriumsilikat-Lösung) können auch andere Silikate wie Kalium- oder Calciumsilikat verwendet werden. Anstelle von Schwefelsäure können auch andere Säuerungsmittel wie HCl , HNO_3 oder CO_2 eingesetzt werden.

30 Die Zugabe der Aluminiumsalze kann in beiden Schritten b) und c), aber auch nur in einem der Schritte b) oder c) jeweils gleich oder unterschiedlich als Feststoff, wässrige Lösung oder

Schwefelsäurelösung erfolgen.

Als wässrige Aluminiumsalzlösung können Lösungen der Salze $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OAc})_3$ mit einer Konzentration von 50 - 130 g/l, bevorzugt 70 - 110 g/l in Wasser oder
5 Schwefelsäure eingesetzt werden.

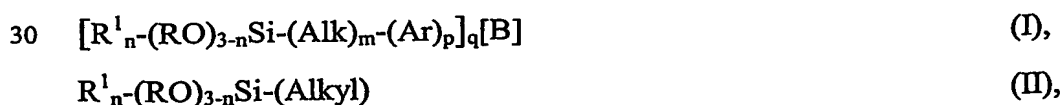
Es ist auch möglich, das Aluminiumsalz und die Schwefelsäure vor Zugabe zu mischen und dann gemeinsam zuzugeben. Hier liegen die Konzentrationen in den o. g. Bereichen.

Die Filtration und Trocknung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind dem Fachmann
geläufig und können z. B. in den bereits genannten Patentdokumenten nachgelesen werden.
Bevorzugt wird die fällungsgemäße Kieselsäure durch eine Kurzzeittrocknung wie z. B.
Granulation mit/ohne Walzenkompaktor Sprühtrocknung (im Düsenturm), einem
Etagentrockner, einem Flash- und/oder Spin-Flash-Trockner getrocknet. Die Sprühtrocknung
15 kann z. B. gemäß US 4 097 771 durchgeführt werden. Hier wird im Düsenturm-Trockner eine
Fällungskieselsäure erzeugt, die in Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von über
80, insbesondere über 90, besonders bevorzugt über 200 μm erhalten wird.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können daher als Füllstoffe in Elastomerenmischungen,
20 insbesondere für Reifen, Batterieseparatoren, Anti-Blocking-Mittel, Mattierungsmittel in
Lacken, Papierstrichen oder Entschäumer, in Dichtungen, Tastaturpads, Förderbänder und
Fensterdichtungen verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomerenmischungen, vulkanisierbare
25 Kautschukmischungen oder sonstige Vulkanisate sowie Reifen, die die erfindungsgemäße
Kieselsäure enthalten.

Optional kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Silanen oder Organosilanen der Formeln
I bis III modifiziert werden



oder



(III),

in denen bedeuten

- 5 B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (wenn q = 1) oder -Sx- (wenn q = 2),
R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können.
R: eine Phenyl-, C₁-C₄-Alkyl-, -C₁-C₄-Alkoxygruppe,
n: 0; 1 oder 2,
10 Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
m: 0 oder 1,
Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,
p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
15 x: eine Zahl von 2 bis 8,
Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.
20

Die Modifizierung der Fällungskieselsäure mit Organosilanen der Formeln I bis III kann in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch Mischen des Silans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt werden.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(triethoxysilyl-

propyl)-tetrasulfan eingesetzt werden.

Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäure in Elastomerenmischungen

Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann in Elastomerenmischungen, Reifen oder vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, Mikroperlen oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

Die Zugabe eines oder mehrerer der oben genannten Silane kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren zum Elastomeren erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Füllstoff und Silan während des Mischprozesses bei erhöhten Temperaturen abläuft (in-situ-Modifizierung) oder in bereits vormodifizierter Form (zum Beispiel DE-PS 40 04 781), das heißt, beide Reaktionspartner werden außerhalb der eigentlichen Mischungsherstellung zur Reaktion gebracht.

Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Organosilane gemäß Formeln I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Elastomeren zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein. In erster Linie gebräuchlich wäre hier ein Verschnitt zwischen Rußen (zum Beispiel Furnace-, Gas-, Flamm-, Acetylenruße) und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, aber auch zwischen Naturfüllstoffen, wie zum Beispiel Clays, Kieselkreide, weiteren kommerziellen Kieselsäuren und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren.

Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 - 95 % zwischen den erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können in allen mit Beschleuniger/Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei

Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuke, 5 Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

Ebenso bekannt sind die üblichen weiteren Bestandteile wie Weichmacher, Stabilisatoren, Aktivatoren, Pigmente, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel in den üblichen 15 Dosierungen.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurte, Dichtungen, Keilriemen, Schläuche, Schuhsohlen etc.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomerenmischungen, insbesondere vulkanisierbare Kautschukmischungen, die die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auch 100 Teile Elastomer bzw. Kautschuk enthalten. Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der dieses Kieselsäure enthaltenden 25 Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk. Die Darreichungs- bzw. Einsatzform kann sowohl als Pulver, Mikroperlen oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten hellen Silikatfüllstoffen.

30 Zur Erzielung eines guten Wertebildes in einer Polymermischung ist die Dispersion der Fällungskieselsäure in der Matrix, dem Polymer, von entscheidender Bedeutung.

Verwendung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren in Papierstrichen

Heutige Tinten, welche vor allem bei allen Arten des sogenannten Inkjet Drucks und dessen verwandten Verfahren benutzt werden, sind meist von anionischer Natur. Daher ist bzgl. der Farbmittelfixierung (Farbstoffe und Pigmente), der Farbbrillanz, der Druckschärfe und -tiefe von großer Bedeutung, dass die zu bedruckenden Medien an ihrer Oberfläche, bzw. in ihren Oberflächenregionen, Teilchen mit einer zumindest teilweisen kationischen Oberfläche aufweisen.

Kieselsäuren und Silikate werden heute bereits vielfach für o.g. Formulierungen eines Striches (z.B. Papier-, Folienstrich) eingesetzt. Eine Modifikation dieser Kieselsäuren und Silikaten derart, dass an ihrer Oberfläche aktive, d.h. zugängliche, kationische Stellen (Sites) (EP 0 492 263) entstehen, kommt den heutigen Erfordernissen aufgrund der häufig verwendeten anionischen Farbmittel nach.

Aufgrund des Einflusses der eingebauten Metallionen auf den Brechungsindex können sich weitere Vorteile hinsichtlich der Verwendung in transparenten Medien ergeben, so z. B. bei der Verwendung von Kieselsäuren/Silikaten in Strichen für Folien.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure, bzw. der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Fällungskieselsäure als Zusatz bei der Papierherstellung bzw. in Papierstrichen.

Insbesondere können erfindungsmäße Fällungskieselsäuren in Papierstrichen von z.B. Inkjet-Papieren und in Strichen für andere bedruckbare Medien, wie z. B. Overheadfolien oder bedruckbare Textilien verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können nicht nur als getrocknete und gegebenenfalls vermahlene Produkte eingesetzt werden, sondern auch als Dispersionen.

Vorteile in der Weiterverarbeitung bzw. Kostenvorteile liegen vor allem in der Verwendung von dispergierten Filterkuchen der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren.

Es ist für die Verwendung bei der Papierherstellung möglich, den Dispersionen der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren Hilfsstoffe, die in der Papierindustrie üblich sind, wie z. B. Polyalkohole, Polyvinylalkohol, synthetische oder natürliche Polymere, Pigmente (TiO_2 , Fe-Oxide, Al-Metallfilter), aber auch undotierte Kieselsäuren, d. h. ohne Aluminiumzusatz (Fällungskieselsäuren oder Aerosile) beizumischen.

Es hat sich gezeigt, dass der wk-Koeffizient ein Maß für die Dispergierbarkeit einer Fällungskieselsäure ist. Der wk-Koeffizient wird wie folgt bestimmt:

Die Messung beruht auf dem Prinzip der Laserbeugung. Dabei wird mit einem Coulter CS 230 gemessen.

Zur Bestimmung werden 1,3 g der Fällungskieselsäure in 25 ml Wasser überführt und 4,5 min mit Ultraschall bei 100 W (90 % gepulst) behandelt. Danach wird die Lösung in die Meßzelle überführt und eine weitere Minute mit Ultraschall behandelt.

Die Detektion mit Hilfe zweier sich in einem unterschiedlichen Winkel zur Probe befindlichen Laserdioden erfolgt während der Ultraschallbehandlung. Nach dem Prinzip der Lichtbeugung werden die Laserstrahlen gebeugt. Das entstehende Beugungsbild wird rechnergestützt ausgewertet. Die Methode ermöglicht es, über einen weiteren Meßbereich (ca. 40 nm – 500 µm) die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen.

Ein wesentlicher Punkt hierbei ist, dass der Energieeintrag durch Ultraschall eine Simulation des Energieeintrags durch mechanische Kräfte in industriellen Mischaggregaten der Reifenindustrie darstellt.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung der für die Berechnung des wk-Koeffizienten nötigen Werte.

Die Kurven zeigen im Bereich um 1,0 – 100 µm ein erstes Maximum in der Partikelgrößenverteilung und im Bereich < 1,0 µm ein weiteres Maximum. Der Peak im Bereich 1,0 – 100 µm gibt den Anteil an unzerkleinerten Kieselsäurepartikeln nach der Ultraschallbehandlung an. Diese recht groben Partikel werden in den Kautschukmischungen

schlecht dispergiert. Der zweite Peak mit deutlich kleineren Partikelgrößen ($< 1,0 \mu\text{m}$) gibt denjenigen Teil an Partikeln der Kieselsäure an, der während der Ultraschallbehandlung zerkleinert worden ist. Diese sehr kleinen Partikel werden in Kautschukmischungen ausgezeichnet dispergiert.

5

Der wk-Koeffizient ist nun das Verhältnis der Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B), deren maximum im Bereich $1,0 - 100 \mu\text{m}$ (B') liegt, zur Peakhöhe der abgebauten Partikel (A), deren Maximum im Bereich $< 1,0 \mu\text{m}$ (A') liegt.

Der wk-Koeffizient ist damit eine Maß für die „Abbaubarkeit“ (=Dispergierbarkeit) der Fällungskieselsäure. Es gilt, eine Fällungskieselsäure ist umso leichter dispergierbar, je kleiner der wk-Koeffizient ist, d. h. je mehr Partikel bei der Einarbeitung in Kautschuk abgebaut werden.

- 15 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren haben wk-Koeffizienten $< 3,4$. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der nicht abbaubaren Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich $1,0 - 100 \mu\text{m}$. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der abgebauten Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich $< 1,0 \mu\text{m}$. Bekannte Fällungskieselsäure haben deutlich höhere wk-Koeffizienten und andere Maxima in den Partikelgrößenverteilungen gemessen mit dem
- 20 CILAS-Granulometer 1064 L und sind somit schlechter dispergierbar.

Die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden mit den folgenden Methoden bestimmt:

- 25 BET-Oberfläche Areameter, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D
CTAB-Oberfläche bei pH 9, gemäß Janzen und Kraus in Rubber Chemistry and Technology 44 (1971) 1287
DBP-Zahl ASTM 2414-88

- 30 **Bestimmung der Sears-Zahl von Kieselsäuren, Silikaten und hydrophoben Kieselsäuren**

1. Anwendung:

Durch Titration mit 0.1 N KOH im Bereich von pH 6 bis pH 9 lassen sich freie OH-Gruppen erfassen.

2. Geräte

- 2.1 Präzisionswaage auf 0.01 g genau
- 2.2 Memotitrator DL 70, Fa. Mettler, ausgerüstet mit 10 ml und 20 ml Bürette, 1 pH-Elektrode sowie 1 Pumpe (z. B. NOUVAG-Pumpe, Typ SP 40/6)
- 2.3 Drucker
- 2.4 Titriergefäß 250 ml Fa. Mettler
- 2.5 Ultra-Turrax 8000-24000 UpM
- 2.6 Thermostatisiertes Wasserbad
- 2.7 2 Dispenser 10-100 ml zur Dosierung von Methanol bzw. entionisiertem Wasser
- 2.8 1 Dispenser 10-50 ml zur Dosierung von entionisiertem Wasser
- 2.9 1 Meßzylinder 100 ml
- 2.10 IKA Universalmühle M 20

3. Reagenzien

- 3.1 Methanol p.A.
- 3.2 Natriumchlorid-Lösung, (250 g NaCl p. A. in 1000 ml entionisiertem Wasser)
- 3.3 0.1 N Salzsäure
- 3.4 0.1 N Kalilauge
- 3.5 entionisiertes Wasser
- 3.6 Pufferlösungen pH 7 und pH 9

4. Durchführung**4.1 . Probenvorbereitung**

Ca. 10 g Probe werden 60 Sekunden in der IKA-Universalmühle M 20 gemahlen.

Wichtig: Da nur sehr fein vermahlene Proben zu reproduzierbaren Ergebnissen führen, müssen diese Bedingungen genau eingehalten werden.

4.2 Durchführung der Analyse

4.2.1 2,50 g der nach Punkt 4.1 vorbereiteten Probe in ein 250 ml Titriergefäß einwiegen

4.2.2 60 ml Methanol p.A. zudosieren.

5 4.2.3 Nach vollständiger Benetzung der Probe 40 ml entionisiertes Wasser zugeben.

4.2.4 Mittels Ultra Turrax 30 Sekunden bei einer Drehzahl von ca. 18000 UpM dispergieren.

4.2.5 Mit 100 ml entionisiertem Wasser die am Gefäßrand und Rührer anhaftenden Probepartikel in die Suspension spülen.

4.2.6 Probe in einem thermostatisiertem Wasserbad auf 25 °C temperieren (mindestens 20 Minuten).

4.2.7 pH-Elektrode mit den Pufferlösungen pH 7 und pH 9 kalibrieren.

15 4.2.8 Probe wird nach der Methode S 911 im Memotitrator DL 70 titriert. Bei nicht eindeutigen Titrationsverlauf wird nachträglich eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Als Ergebnisse werden ausgedruckt:

pH

20 V_1 in ml/5 g

V_2 in ml/5 g

5. Berechnung:

25
$$V_1 = \frac{V * 5}{E}$$

$$V_2 = \frac{V * 5}{E}$$

30

V_1 = ml KOH bzw. ml HCl bis pH 6 / 5 g Substanz

V_2 = ml KOH-Verbrauch bis pH 9 / 5 g Substanz

E = Einwaage

Prinzip:

Zunächst wird der Ausgangs-pH-Wert der Suspension gemessen, danach wird je nach Ergebnis mit KOH bzw. HCl der pH-Wert auf 6 eingestellt. Danach werden 20 ml NaCl-Lösung zudosiert. Mit 0.1 N KOH wird dann die Titration bis zum pH-Wert 9 fortgesetzt.

5

Sears-Zahlen

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

Beispiele

15

Beispiel 1

In einem Reaktor werden 51,5 l Wasser sowie 3,8 l Wasserglas (Dichte 1,346, 27,4% SiO₂, 8,1 % Na₂O) vorgelegt. Anschließend werden bei 87 °C für 80 min. 8,2 l/h Wasserglas, 0,345 l/h Aluminiumsulfatlösung (110 g/l Al₂O₃) sowie 0,6 l/h Schwefelsäure (96 %, Dichte 1,84) zudosiert. Nach Ablauf der vorgegebenen Dosierzeit wird die Förderung von Wasserglas und Aluminiumsulfatlösung gestoppt und die Schwefelsäure weiter zugeführt, bis ein pH (gemessen an auf 20 °C temperierter Suspension) von 5,0 erreicht ist. Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert und anschließend einer Kurzzeittrocknung unterworfen. Das erhaltene Produkt weist eine BET- Oberfläche von 195 m²/g und eine CTAB- Oberfläche von 145 m²/g sowie einen WK-Koeffizient von 1,46 auf. Der Aluminiumoxidgehalt des Endproduktes liegt bei 1,0 %

Beispiel 2

In einem Reaktor werden 51,5 l Wasser sowie 3,8 l Wasserglas (Dichte 1,346, 27,4 % SiO₂, 8,1 % Na₂O) vorgelegt. Anschließend werden bei 85 °C für 80 min. 8,2 l/h Wasserglas, 0,865 l/h Aluminiumsulfatlösung (110 g/l Al₂O₃) sowie 0,475 l/h Schwefelsäure (96 %, Dichte

1,84) zudosiert. Nach Ablauf der vorgegebenen Dosierzeit wird die Förderung von Wasserglas und Aluminiumsulfatlösung gestoppt und die Schwefelsäure weiter zugeführt, bis ein pH (gemessen an auf 20 °C temperierter Suspension) von 5,0 erreicht ist. Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert und anschließend einer Kurzzeittrocknung unterworfen. Das erhaltene Produkt weist eine BET- Oberfläche von 200 m²/g und eine CTAB- Oberfläche von 150 m²/g sowie einen WK-Koeffizient von 2,78 auf. Der Aluminiumoxidgehalt des Endproduktes liegt bei 2,0%

Beispiel 3

In einem Reaktor werden 51,5 l Wasser sowie 3,8 l Wasserglas (Dichte 1,346, 27,4 % SiO₂, 8,1 % Na₂O) vorgelegt. Anschließend werden bei 83 °C für 80 min. 8,2 l/h Wasserglas, 2,170 l/h Aluminiumsulfatlösung (110 g/l Al₂O₃) sowie 0,185 l/h Schwefelsäure (96 %, Dichte 1,84) zudosiert. Nach Ablauf der vorgegebenen Dosierzeit wird die Förderung von Wasserglas und Aluminiumsulfatlösung gestoppt und die Schwefelsäure mit einer Flußrate von 0,475 l/h weiter zugeführt, bis ein pH (gemessen an auf 20 °C temperierter Suspension) von 5,0 erreicht ist. Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert und anschließend einer Kurzzeittrocknung unterworfen. Das erhaltene Produkt weist eine BET- Oberfläche von 210 m²/g und eine CTAB- Oberfläche von 149 m²/g sowie einen WK-Koeffizient von 3,11 auf. Der Aluminiumoxidgehalt des Endproduktes liegt bei 4,5%.

Beispiel 4

In dem nachfolgenden Beispiel werden folgende Stoffe eingesetzt:

Krynox 1712	Styrol-Butadien-Kautschuk auf Basis Emulsionspolymerisation
25 X 50 S	50:50 Verschnitt aus Si 69 (Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan
ZnO RS	Zinkoxid
Stearinsäure	
Naftolen	aromatisches Öl
Lipoxol 4000	Polyethylenglykol
30 Vulkanox 4020	N-(1, 3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin
DPG	Diphenylguanidin

CBS

N-Cyclohexyl-2-benzthiazylsulfenamid

Schwefel

Erfindungsgemäße Fällungskieselsäure im Vergleich der Standard-Kieselsäure Ultrasil VN2

5 (Degussa AG) in einer reinen E-SBR-Mischung (Angaben in phr):

Krynol 1712	137,5
Kieselsäure	50
X 50 S	3
ZnO RS	3
Stearinsäure	1
Vulkanox 4020	2
Lipoxol 4000	1,5
DPG	1,5
CBS	1,5
Schwefel	2,2

		Ultrasil VN2 GR	erfindungsgemäße KS, Beispiel 1	erfindungsgemäße KS, Beispiel 2
<i>ML(1+4) at 100°C; 2.St.</i>	[ME]	51	52	56
<i>MDR: 160°C; 0.5°</i>				
t 90%	[min]	9,9	9,6	9,8
t 80% - t 20%	[min]	2,7	2,6	2,6
Vulkanisatdaten				
Modul 100%	[MPa]	1,1	1,3	1,3
Modul 300%	[MPa]	4,6	5,3	5,0
Bruchdehnung	[%]	470	450	420
<i>Shore-A-Härte</i>	[SH]	52	52	52
<i>Ball-Rebound, 0°C</i>	[%]	19,3	19,5	20,5
<i>Ball-Rebound, 60°C</i>	[%]	65,0	65,4	67,8
<i>Goodrich-Flexometer, 0.225inch, 25min, RT</i>				
Heat Build Up	[°C]	79	79	79
Permanent Set	[%]	1,8	1,7	1,7
<i>MTS, 16Hz, 50N +/- 25N</i>				
E*, 0°C	[MPa]	7,7	8,4	8,3
E*, 60°C	[MPa]	5,0	5,2	5,2
tan d, 0°C	[-]	0,282	0,277	0,263
tan d, 60°C	[-]	0,100	0,102	0,100
<i>Dispersion, Topographie</i>				
Peakfläche	[%]	3,9	1,8	2,6

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren führen gegenüber der Standardkieselsäure Ultrasil VN2 GR zu höheren Moduliwerten, höheren Bruchdehnungen, höheren E* Werten und einer deutlich verbesserten Dispersion (was einem besseren Abriebverhalten entspricht). Außerdem weisen beide erfindungsgemäße Kieselsäuren einen trotz der im Vergleich zu Ultrasil VN2 GR höheren Oberfläche gleichhohen heat build up auf (was einer gleichguten Erwärmung unter dynamischer Beanspruchung entspricht, woraus sich eine gleichgute Lebenserwartung ableiten läßt).

Ermittlung des wk-Koeffizienten

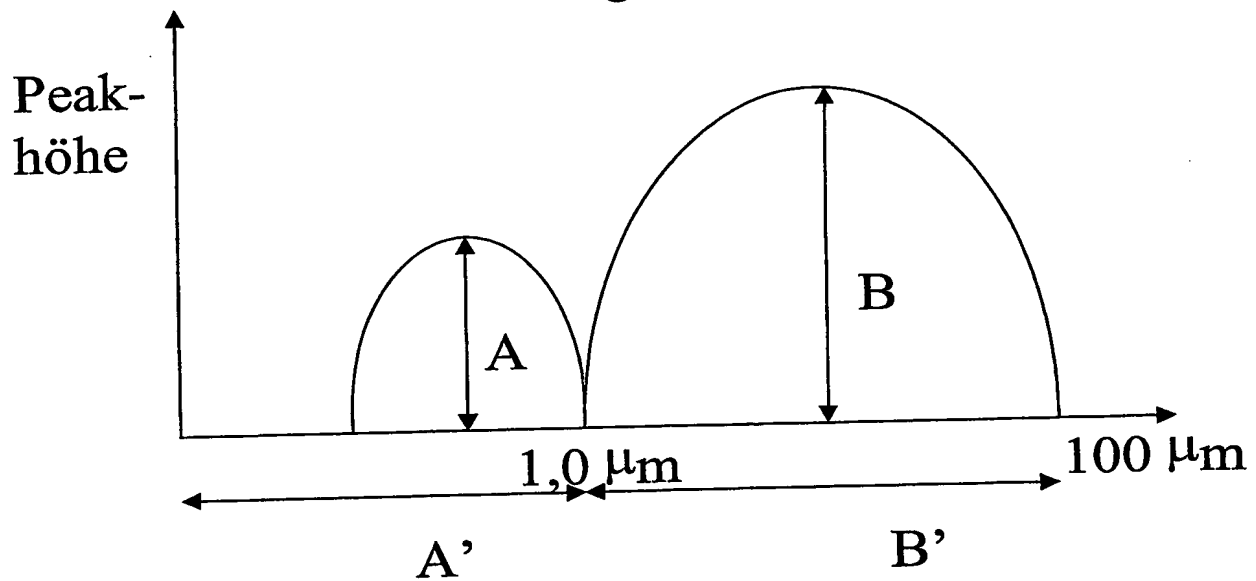


Fig. 1

$$w_k = \frac{\text{Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)}}{\text{Peakhöhe der abgebauten Partikel (A)}}$$

$A' =$ Bereich von 0 bis $< 1,0 \mu\text{m}$
 $B' =$ Bereich $1,0 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$

Patentansprüche:

1 Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch

BET-Oberflächen 150 - 400 m²/g

CTAB-Oberflächen 140 - 350 m²/g

Al₂O₃-Gehalt 0,2 - 5 Gew.-%.

2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Fällungskieselsäuren eine DBP-Aufnahme von 180 bis 300 g/100 g aufweisen.

3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Fällungskieselsäuren ein Verhältnis von BET/CTAB-Oberflächen von 1,0 bis 1,6 aufweisen.

4. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

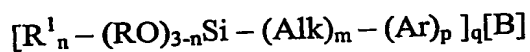
dadurch gekennzeichnet,

dass die Fällungskieselsäuren eine modifizierte Searzahl von 5 bis 35 ml/g aufweisen.

5. Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass ihre Oberflächen mit Organosilanen der Formel I bis III

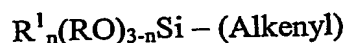


(I),



(II),

oder



(III),

modifiziert sind, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (wenn q = 1) oder -Sx-(wenn q = 2),

R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

R: eine Phenyl-, C₁ bis C₄-Alkyl-, -C₁ bis C₄-Alkoxygruppe,

n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar.: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 6 C-Atomen,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine ganze Zahl von 2 bis 8,

Alkyl: einen einwertigen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen linearen oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

q: 1 oder 2.

6. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit

BET-Oberflächen im Bereich 150 - 400 m²/g

CTAB-Oberflächen im Bereich 140 - 350 m²/g

Al₂O₃-Gehalt im Bereich 0,2 - 5 Gew.-%,

wobei

a) eine wässrige Wasserglaslösung vorgelegt wird

b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 bis 95 °C für 30 bis 100 Minuten gleichzeitig Wasserglas und Schwefelsäure dosiert,

c) mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 5 angesäuert und

d) filtriert und getrocknet wird,

mit der Maßgabe, dass in den Schritten b) und/oder c) Aluminiumsalze zugegeben werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6,

5 dadurch gekennzeichnet,
dass die in den Schritten b) und c) zugeführten Komponenten jeweils eine gleiche oder unterschiedliche Konzentration aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,

dadurch gekennzeichnet,
dass die in den Schritten b) und c) zugeführten Komponenten jeweils eine gleiche oder unterschiedliche Zulaufgeschwindigkeit aufweisen.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

15 dadurch gekennzeichnet,
dass bei gleicher Konzentration der Komponenten in den Schritten b) und c) die Zulaufgeschwindigkeit in Schritt c) 110 bis 200 % der Zulaufgeschwindigkeit in Schritt b) beträgt.

20 10. Verfahren nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,
dass bei gleicher Konzentration der Komponenten in den Schritten b) und c) die Zulaufgeschwindigkeiten in Schritt c) 50 bis 100 % der Zulaufgeschwindigkeit in Schritt b) beträgt.

25

11. Verfahren nach Anspruch 7 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,
dass die Trocknung durch Spin-flash, Düsenturm, Sprühtrocknung und/oder Granulation mit/ohne Walzenkompaktor durchgeführt wird.

30

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass man die Fällungskieselsäuren mit Organosilanen der Formeln I bis III in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch Mischen des Silans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.

13. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthalten.

14. Reifen, enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

15. Verwendung der Kieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in Batterieseparatoren, Anti-Blocking-Mittel, Mattierungsmittel in Lacken, Papierstrichen oder Entschäumer, in Dichtungen, Tastaturpads, Förderbänder und Fensterdichtungen.

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Aluminium-haltige Fällungskieselsäure, die ein
einstellbares BET/CTAB-Verhältnis aufweist, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren
5 Verwendung. *u.*